

(11)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068119

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 11-242132

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1999

(72)Inventor : SUGAWARA YASUSHI  
GYOTEN HISAAKI  
UCHIDA MAKOTO  
YASUMOTO EIICHI  
KANBARA TERUHISA  
MORITA JUNJI(54) POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND METHOD OF MANUFACTURING ITS  
ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate gas diffusion by a porous catalyst layer formed on at least one surface of a polymer electrolyte membrane or on a porous conductive electrode substrate in a pair of electrodes installed on both sides of the polymer electrolyte membrane and having a conductive separator forming a gas supply path.

SOLUTION: The electrode has a porous catalyst layer formed on at least one surface of the polymer electrolyte membrane or on the porous conductive electrode substrate. Since many fine pores are present in the porous catalyst layer, an electrode reaction area is enlarged, and diffusion of gas is facilitated. The porous catalyst layer is directly formed on the polymer electrolyte membrane or on the porous conductive electrode substrate by atomizing ink dispersed with catalyst particles. As the method of atomizing for ink, a spray coating method is desirable. Ink can contain an electrolyte, a water repellent agent and the like together.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyelectrolyte mold fuel cell with which the conductive separator in which the passage which supplies gas to the electrode and each electrode of the polyelectrolyte film and the pair which sandwiched the film was formed is provided, and said electrode possesses the porosity catalyst bed formed in one [ at least ] field of the polyelectrolyte film.

[Claim 2] The polyelectrolyte mold fuel cell which possesses the conductive separator in which the passage which supplies gas to the electrode and each electrode of the polyelectrolyte film and the pair which sandwiched the film was formed, and possesses the porosity catalyst bed by which said electrode is formed on a porosity conductivity electrode substrate, and faces said polyelectrolyte film.

[Claim 3] The polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 1 or 2 currently formed when a porosity catalyst bed atomizes and sprays the ink which distributed the catalyst particle on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate.

[Claim 4] The polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 3 with which the ink which distributed the catalyst particle contains the carbon impalpable powder which supported noble metals, the carbon impalpable powder which supported noble metals, a polyelectrolyte or the carbon impalpable powder and the polyelectrolyte which supported noble metals, and the carbon impalpable powder which gave a water-repellent finish by fluororesin.

[Claim 5] The manufacturing method of the electrode for polyelectrolyte mold fuel cells which has the process which forms a porosity catalyst bed by atomizing and spraying the ink which distributed the catalyst particle on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of a polyelectrolyte mold fuel cell and its electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] What generally arranged the carbon impalpable powder which supported noble metals on the porosity conductivity electrode substrate as an electrode of a polyelectrolyte mold fuel cell is used. As for these electrodes, it is common to be formed by ink-izing carbon impalpable powder which supported noble metals using organic solvents, such as isopropyl alcohol, and allotting this on a base material using screen printing or a replica method. Electrode catalyst powder is slurred apart from this, a doctor blade method etc. is used and allotted on the sheet made of resin, and there is also a method of sheet-izing an electrode and using it.

[0003] In these electrodes, ostomy material is beforehand added into ink, after electrode formation, it calcinates and the measures of making micro pore form in an electrode etc. are taken so that the gaseous diffusion within an electrode may not be barred. Furthermore, the carbon powder which supported polytetrafluoroethylene (PTFE) is mixed in ink, and the approach of raising the water repellence of an electrode is taken in many cases. Moreover, what joined the electrode produced by doing in this way as a zygote of an electrode and the polyelectrolyte film and the polyelectrolyte film by the approach of a hotpress etc. is used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The conventional electrode needs to remove ostomy material after electrode formation. or [ however, / calcinating the formed electrode once, in order to remove ostomy material ] -- or it is necessary to wash and the production process of an electrode becomes more complicated.

[0005] Moreover, as for a catalyst bed, originally, applying to the polyelectrolyte film directly is effective from a viewpoint of expansion of electrode reaction area. However, it is very difficult from a viewpoint of the bloating tendency of the polyelectrolyte film, and membranous chuck nature to form an electrode by print processes etc. on the polyelectrolyte film.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention possesses the conductive separator in which the passage which supplies gas to the electrode and each electrode of the polyelectrolyte film and the pair which sandwiched the film was formed, and said electrode is related with the polyelectrolyte mold fuel cell possessing the porosity catalyst bed formed in one [ at least ] field of the polyelectrolyte film. Moreover, this invention possesses the conductive separator in which the passage which supplies gas to the electrode and each electrode of the polyelectrolyte film and the pair which sandwiched the film was formed, and said electrode is formed on a porosity conductivity electrode substrate, and is related with the polyelectrolyte mold fuel cell possessing the porosity catalyst bed which faces said polyelectrolyte film.

[0007] As for said porosity catalyst bed, it is desirable to be formed by atomizing and spraying the ink which distributed the catalyst particle on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate. It is desirable to carry out the spray coating cloth of the ink which distributed the catalyst particle especially on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate,

and to be formed.

[0008] As for the ink which distributed said catalyst particle, it is desirable to contain the carbon impalpable powder which supported noble metals, the carbon impalpable powder which supported noble metals, a polyelectrolyte or the carbon impalpable powder and the polyelectrolyte which supported noble metals, and the carbon impalpable powder which gave a water-repellent finish by fluororesin.

[0009] Moreover, this invention relates to the manufacturing method of the electrode for polyelectrolyte mold fuel cells which has the process which forms a porosity catalyst bed, and the process which carries out the spray coating cloth of said ink preferably, and forms a porosity catalyst bed by atomizing and spraying the ink which distributed the catalyst particle on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The electrode of the polyelectrolyte mold fuel cell of this invention possesses the porosity catalyst bed formed on one [ at least ] field of the polyelectrolyte film, or the porosity conductivity electrode substrate. In said porosity catalyst bed, many detailed holes exist compared with the catalyst bed which the conventional electrode has. For this reason, electrode reaction area is expanded and diffusion of gas becomes easy. The desirable average diameter of a detailed hole is 0.04-1 micrometer, and the desirable specific volume of a catalyst bed is more than 0.06cm<sup>3</sup>/g preferably more than 0.04cm<sup>3</sup>/g.

[0011] As for said porosity catalyst bed, it is desirable to be directly formed on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate by atomizing and spraying the ink which distributed the catalyst particle. It is desirable to atomize ink in mean particle diameter of 10-50 micrometers, and to make it adhere on an adhered field at this time.

[0012] As a desirable method of atomizing ink, the approach of carrying out the spray coating cloth of the ink on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate is mentioned. In said process, the ink which distributed the catalyst particle, for example from the spray nozzle is injected by the pressure of arbitration. Since it atomizes the injected ink, before ink adheres on the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate, most solvents evaporate. Therefore, it adheres so that a catalyst particle may deposit on an adhered field, and a porosity catalyst bed is formed. Moreover, it becomes possible to form a porosity catalyst bed on the direct polyelectrolyte film, without making the polyelectrolyte film swell with a solvent, and junction nature of the polyelectrolyte film and a porosity catalyst bed can be strengthened.

[0013] Although it cannot generally crawl since the conditions of a spray coating cloth change with classes of solvent etc., suitable conditions are 5 (distance of adhered field and nozzle)-30cm in 0.5-2mm of diameters of a nozzle hole, the atomization pressure force (injection pressure from a nozzle) 0.5 - 3 kgf/cm<sup>2</sup>, and nozzle height. Moreover, the desirable mean particle diameter of the catalyst particle (particle to which the polyelectrolyte currently mixed by some catalyst particles and ink comes to become entangled) in the inside of the ink used for said process is 1-10 micrometers, and the content ratio of 1 - 7 % of the weight and solid content with the desirable desirable content ratio of the catalyst particle in the inside of ink is 5 - 20 % of the weight. Moreover, as for the viscosity of ink, less than [ 50P ] is desirable.

[0014] As a catalyst particle, the carbon impalpable powder which supported noble metals, for example is used preferably. The ink which distributed the catalyst particle can also be made to contain the carbon impalpable powder given a water-repellent finish by the polyelectrolyte and fluororesin other than a catalyst particle, water repellent, a polyelectrolyte, etc. together.

[0015] As a solvent, a butanol, ethoxy ethanol, pentyl alcohol, butyl acetate, etc. are used preferably, for example. These may be used independently and may be used combining two or more sorts. Among these, especially a butanol and butyl acetate are desirable from the point which is easy to evaporate by injection.

[0016] As polyelectrolyte film, it is Du. Perfluoro sulfonic acid film, hydrocarbon system film by Hoechst A.G., etc. which are represented by the Nafion film made from Pont are used preferably, as a porosity conductivity electrode substrate, carbon paper, a carbon cross, a carbon-PTFE compound sheet (what was made to scour carbon and PTFE mutually and was sheet-ized), etc. are used preferably, and fluororesin, such as PTFE, is preferably used as water repellent.

[0017] If gas can be supplied to each electrode used for this invention along with an electrode surface as a conductive separator in which the passage which supplies gas was formed, what is generally used from the former can be especially used without limitation. Moreover, there is especially no limitation in the configuration of the polyelectrolyte mold fuel cell obtained by carrying out the laminating of said electrode and separator etc.

[0018]

[Example] Next, based on an example, this invention is explained concretely.

[0019] <<example 1>> 20g (mean particle diameter of 100-500nm) of 25-% of the weight platinum support carbon powder, 225g (5 % of the weight of resinous principles, the U.S. Aldrich make) of Nafion solutions, and the mixture that consists of several drops of surface active agents (NP-10 made from a Japanese surfactant industry) of butanol 250g and marketing as solvents were mixed by the ball mill method, and the ink which distributed the catalyst particle was prepared. On the Nafion film (Nafion112 made from Du Pont) which is polyelectrolyte film, using spray coating equipment as shows the obtained ink to drawing 1 Carry out a spray coating cloth and a porosity catalyst bed is formed so that the mean particle diameter of 10-50 micrometers may atomize ink on 5-30cm conditions in 0.5-2mm of diameters of a nozzle hole, the atomization pressure force 0.5 - 3 kgf/cm<sup>2</sup>, and nozzle height. The porosity catalyst bed was formed also like another field of the polyelectrolyte film.

[0020] It is put into ink by the container 1 among drawing 1 , and always stirs with an impeller. The ink in a container 1 is pressed fit in a spray nozzle 3 with a pump 2. Circulation recovery of the ink which was not injected from a spray nozzle 3 is carried out at a container 1. A spray nozzle 3 can be scanned two-dimensional at the rate of arbitration with two actuators. On the polyelectrolyte film 4, the frame 5 for masking cut into 60mm angle is arranged, and while a spray nozzle 3 atomizes ink for a this top, it moves.

[0021] A water-repellent finish which calcinates beforehand the polyelectrolyte film in which the porosity catalyst bed was formed to both sides, after being immersed into ND-1 solution (dispersion liquid of the Daikin Industries fluororesin system water repellent) was given, and was inserted with carbon paper (Toray Industries make) of the formed catalyst bed and 360 micrometers of thickness which cut into the same size, this was set in the current-voltage characteristic measuring device for cells, and the cell was constituted. the fuel electrode of said cell -- hydrogen gas -- 80 degrees C and a fuel utilization rate were set up as the air pole for a sink and cell temperature, the air utilization rate was set up for air to 30% 90%, and gas was humidified so that hydrogen gas might become 75 degrees C and air might become a 65-degree C dew-point. The current-voltage characteristic of the obtained cell is shown in drawing 2 .

[0022] Example of <<comparison 1>> The catalyst bed was formed with the screen printing currently generally performed from the former using the same ink as having used in the example 1. When screen printing was used, since it was difficult, on the carbon paper which gave the same water-repellent finish as the above as usual, printing on the polyelectrolyte film printed ink and it created the electrode. Here, the screen of 100 meshes was used. After printing, after fully drying the electrode at 80 degrees C and removing a solvent, the polyelectrolyte film was inserted with the electrode of two sheets, the same cell as an example 1 was constituted, and same actuation was performed. The current-voltage characteristic of the obtained cell is shown in drawing 2 .

[0023] <<example 2>> The same actuation as an example 1 was performed except having carried out the spray coating cloth of the ink, and having formed the porosity catalyst bed on the carbon paper which gave a water-repellent finish instead of the polyelectrolyte film. The current-voltage characteristic of the obtained cell is shown in drawing 3 with the result of the example 1 of a comparison.

[0024] It is shown that drawing 2 and drawing 3 are superior to the cell using the electrode which the direction of the property of the cell using the electrode equipped with the porosity catalyst bed concerning this invention created with screen printing.

[0025] When the cross section of the electrode obtained in the cross section and the example 1 of a comparison of an electrode which were acquired in the example 2 was observed with the scanning electron microscope (SEM), in the former electrode, it was checked that the detailed hole which can diffuse gas easily is formed in the whole catalyst bed. On the other hand, in the latter electrode, the

catalyst bed was precisely formed on carbon paper, and there were few detailed holes and it turned out that it moreover is not formed in the whole electrode at homogeneity. The mimetic diagram of the cross section of the catalyst bed formed by screen printing on carbon paper at drawing 5 in the mimetic diagram of the cross section of the porosity catalyst bed formed in drawing 4 by the spray coating cloth on carbon paper is shown.

[0026] A hole with detailed 13 and 14 express a catalyst bed among drawing 4 and drawing 5, and 15 expresses carbon paper. When ink is atomized and an electrode is created, as shown in drawing 4, the detailed hole 13 which can diffuse gas easily is formed into the catalyst bed at the whole electrode, and it is the optimal as electrode structure. On the other hand, when an electrode is created with screen printing, as shown in drawing 5, the catalyst bed is precisely formed on carbon paper, and there are few detailed holes 13 and they are not formed in the whole electrode. The electrode which these things carried out the spray coating cloth of the ink which distributed the catalyst particle on the polyelectrolyte film or carbon paper, and was created shows that it excels also structurally and efficiently compared with the electrode created with the conventional screen printing.

[0027]

[Effect of the Invention] Since many detailed holes exist compared with the catalyst bed which the conventional electrode has in the porosity catalyst bed which the electrode of the polyelectrolyte mold fuel cell of this invention possesses, electrode reaction area is expanded and diffusion of gas becomes easy. In carrying out the spray coating cloth of the ink which contains a catalyst particle especially to the polyelectrolyte film or a porosity conductivity electrode substrate, before ink adheres to a polyelectrolyte or a porosity conductivity electrode substrate, most solvents in ink tend to evaporate. Therefore, the particle of ink cannot spread easily on a polyelectrolyte or a porosity conductivity electrode substrate, it adheres so that a catalyst particle may deposit, and a porosity catalyst bed is formed, and the high electrode of gaseous diffusion nature can be obtained. Moreover, since most solvents evaporate, the polyelectrolyte film is not made to swell and the junction nature of the polyelectrolyte film and a catalyst bed becomes strong.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram showing an example of the spray coating equipment used in case the electrode for polyelectrolyte mold fuel cells of this invention is manufactured.

[Drawing 2] It is drawing showing the current-voltage characteristic of the cell manufactured in the example 1 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 3] It is drawing showing the current-voltage characteristic of the cell manufactured in the example 2 and the example 1 of a comparison.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram of the cross section of the porosity catalyst bed formed by the spray coating cloth on carbon paper.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram of the cross section of the catalyst bed formed by screen printing on carbon paper.

[Description of Notations]

1 Container

2 Pump

3 Spray Nozzle

4 Polyelectrolyte Film

5 Frame for Masking

13 Hole

14 Catalyst Bed

15 Carbon Paper

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68119

(P2001-68119A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 5 H 0 1 8
8/10		8/10	5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-242132

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 菅原 靖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法

(57) 【要約】

【課題】 電極反応面積が大きく、ガスの拡散が容易である高性能な電極を備えた高分子電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一対の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に形成された多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一对の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に形成された多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 高分子電解質膜、その膜を挟んだ一对の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材上に形成され、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 多孔質触媒層が、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより形成されている請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】 触媒粒子を分散させたインクが、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質、または貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質とフッ素系樹脂で撥水处理をした炭素微粉末とを含有する請求項3記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】 触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより多孔質触媒層を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子電解質型燃料電池の電極としては、一般に、貴金属を担持した炭素微粉末を多孔質導電性電極基材上に配したものが用いられる。これらの電極は、貴金属を担持した炭素微粉末をイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を用いてインク化し、これをスクリーン印刷法や転写法を用いて基材上に配することで形成されるのが一般的である。これとは別に電極触媒粉末をスラリー化して、樹脂製のシート上にドクターブレード法等を用いて配し、電極をシート化して用いる方法もある。

【0003】これらの電極では、電極内でのガス拡散が妨げられないように、予めインク中に造孔材を加え、電極形成後、焼成してミクロな細孔を電極内に形成させるなどの対策がとられている。さらに、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を担持した炭素粉末等をインク中に混合して、電極の撥水性を高める方法がとられることが多い。また、電極と高分子電解質膜との接合体としては、このようにして作製された電極と高分子電解質膜とをホットプレスなどの方法で接合したものが用いられている。

## 【0004】

2

【発明が解決しようとする課題】従来の電極は、電極形成後、造孔材を取り去る必要がある。しかし、造孔材を取り去るためには、形成した電極を一度焼成するかあるいは洗浄することが必要となり、電極の製造工程がより複雑になる。

【0005】また、本来触媒層は高分子電解質膜に直接塗布することが、電極反応面積の拡大の観点から有効である。しかし、高分子電解質膜上に電極を印刷法等により形成することは、高分子電解質膜の膨潤性、膜のチャック性の観点から非常に難しい。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一对の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に形成された多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池に関する。また、本発明は、高分子電解質膜、その膜を挟んだ一对の電極および各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータを具備し、前記電極が、多孔質導電性電極基材上に形成され、前記高分子電解質膜に面する多孔質触媒層を具備する高分子電解質型燃料電池に関する。

【0007】前記多孔質触媒層は、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより形成されていることが好ましい。特に、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布して形成されていることが好ましい。

【0008】前記触媒粒子を分散させたインクは、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質、または貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質とフッ素系樹脂で撥水处理をした炭素微粉末とを含有することが好ましい。

【0009】また、本発明は、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより多孔質触媒層を形成する工程、好ましくは前記インクをスプレー塗布して多孔質触媒層を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池用電極の製造法に関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の高分子電解質型燃料電池の電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面または多孔質導電性電極基材上に形成された多孔質触媒層を具備する。前記多孔質触媒層中には、従来の電極が有する触媒層に比べ、多くの微細な孔が存在する。このため、電極反応面積が拡大され、ガスの拡散が容易となる。微細な孔の好ましい平均直径は0.04～1μmであり、触媒層の好ましい比容積は0.04cm<sup>3</sup>/g以上、好ましくは0.06cm<sup>3</sup>/g以上である。

【0011】前記多孔質触媒層は、触媒粒子を分散させ

(3)

3

たインクを微粒子化して吹き付けることにより、高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に直接形成されることが好ましい。このときインクを平均粒子径10～50 $\mu$ mに微粒子化して被付着面上に付着させることが好ましい。

【0012】インクを微粒子化する好ましい方法としては、インクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布する方法が挙げられる。前記工程では、例えばスプレーノズルから触媒粒子を分散させたインクが任意の圧力で噴射される。噴射されたインクは微粒子化されているため、高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にインクが付着する前に溶剤の大部分が蒸発する。そのため、被付着面上に触媒粒子が堆積するように付着して多孔質触媒層が形成される。また、高分子電解質膜を溶剤で膨潤させることなく直接高分子電解質膜上に多孔質触媒層を形成することが可能になり、高分子電解質膜と多孔質触媒層との接合性を強くすることができる。

【0013】スプレー塗布の条件は、溶剤の種類などによって異なるため一概にはいえないが、好適な条件は、ノズル孔径0.5～2mm、霧化圧力（ノズルからの噴射圧力）0.5～3kgf/cm<sup>2</sup>、ノズル高さ（被付着面とノズルとの距離）5～30cmである。また、前記工程に用いられるインク中での触媒粒子（数個の触媒粒子とインクに混合されている高分子電解質などが絡み合っている粒子）の好ましい平均粒子径は1～10 $\mu$ mであり、インク中での触媒粒子の好ましい含有比率は1～7重量%、固形分の好ましい含有比率は5～20重量%である。また、インクの粘度は50P以下が好ましい。

【0014】触媒粒子としては、例えば貴金属を担持した炭素微粉末が好ましく用いられる。触媒粒子を分散させたインクには、触媒粒子の他に、高分子電解質、フッ素系樹脂で撥水处理した炭素微粉末、撥水剤、高分子電解質などを一緒に含有させることもできる。

【0015】溶剤としては、例えばブタノール、エトキシエタノール、ペンチルアルコール、酢酸ブチルなどが好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、噴射により気化し易い点などから、特にブタノール、酢酸ブチルが好ましい。

【0016】高分子電解質膜としては、Du Pont社製のNafion膜に代表されるパーフルオロスルホン酸膜、ヘキスト社製の炭化水素系膜などが好ましく用いられ、多孔質導電性電極基材としては、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンPTFE複合シート（カーボンとPTFEを練り合わせてシート化したもの）などが好ましく用いられ、撥水剤としては、PTFEなどのフッ素系樹脂が好ましく用いられる。

【0017】本発明に用いられる各電極にガスを供給す

4

る流路を形成した導電性セパレータとしては、電極面に沿ってガスを供給できるものであれば従来から一般に用いられているものを特に限定なく用いることができる。また、前記電極とセパレータとを積層して得られる高分子電解質型燃料電池の形状等にも特に限定はない。

【0018】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0019】《実施例1》25重量%白金担持カーボン粉末（平均粒子径100～500nm）20g、Nafion溶液（樹脂成分5重量%、米国アルドリッチ社製）225g、溶剤としてブタノール250gおよび市販の界面活性剤（日本サーファクタント工業製のNP-10）数滴からなる混合物を、ボールミル法により混合し、触媒粒子を分散させたインクを調製した。得られたインクを図1に示すようなスプレー塗工装置を用いて高分子電解質膜であるNafion膜（Du Pont製のNafion112）に、ノズル孔径0.5～2mm、霧化圧力0.5～3kgf/cm<sup>2</sup>、ノズル高さ5～30cmの条件でインクが平均粒子径10～50 $\mu$ mに微粒子化されるようにスプレー塗布して多孔質触媒層を形成し、高分子電解質膜のもう一方の面にも同様に多孔質触媒層を形成した。

【0020】図1中、容器1にはインクが入れられ、攪拌羽根にて常時攪拌される。容器1中のインクはポンプ2によりスプレーノズル3に圧入される。スプレーノズル3から噴射されなかったインクは容器1に循環回収される。スプレーノズル3は2個のアクチュエーターにより任意の速度で2次元的に走査することが可能である。高分子電解質膜4の上には60mm角にカットされたマスキング用の枠5が配置されており、この上をスプレーノズル3がインクを微粒子化しながら移動する。

【0021】両面に多孔質触媒層を形成した高分子電解質膜を、予めND-1溶液（ダイキン工業製のフッ素樹脂系撥水剤の分散液）中に浸漬後焼成する撥水处理を施し、形成された触媒層と同サイズにカットした膜厚360 $\mu$ mのカーボンペーパー（東レ製）で挟み、これを単電池用の電流-電圧特性測定装置にセットし、単電池を構成した。前記単電池の燃料極に水素ガスを、空気極に空気を流し、電池温度を80℃、燃料利用率を90%、空気利用率を30%に設定し、水素ガスは75℃、空気は65℃の露点になるようにガスを加湿した。得られた電池の電流-電圧特性を図2に示す。

【0022】《比較例1》実施例1で用いたのと同じインクを用いて従来から一般に行われているスクリーン印刷法により触媒層を形成した。スクリーン印刷法を用いる場合、高分子電解質膜上に印刷することは困難であるため、従来通り、前記と同じ撥水处理を施したカーボンペーパー上にインクを印刷して電極を作成した。ここでは、100メッシュのスクリーンを用いた。印刷後、電

(4)

5

極を80℃で十分に乾燥させて溶剤を取り除いた後、2枚の電極で高分子電解質膜を挟み、実施例1と同様の単電池を構成し、同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を図2に示す。

【0023】《実施例2》高分子電解質膜の代わりに撥水处理を施したカーボンペーパー上にインクをスプレー塗布して多孔質触媒層を形成したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた電池の電流-電圧特性を、比較例1の結果とともに図3に示す。

【0024】図2および図3は、本発明に係る多孔質触媒層を備えた電極を用いた電池の特性の方が、スクリーン印刷法により作成した電極を用いた電池よりも優れていることを示している。

【0025】実施例2で得られた電極の断面および比較例1で得られた電極の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、前者の電極では、ガスの拡散が容易に行える微細な孔が触媒層全体に形成されていることが確認された。一方、後者の電極では、カーボンペーパー上に触媒層が緻密に形成されており、微細な孔が少なく、しかも電極全体に均一に形成されていないことが分かった。図4にカーボンペーパー上にスプレー塗布により形成された多孔質触媒層の断面の模式図を、図5にカーボンペーパー上にスクリーン印刷法により形成された触媒層の断面の模式図を示す。

【0026】図4および図5中、13は微細な孔、14は触媒層、15はカーボンペーパーを表す。インクを微粒子化して電極を作成した場合には、図4に示すように、触媒層中にガスの拡散が容易に行える微細な孔13が電極全体に形成されており、電極構造としては最適である。これに対し、スクリーン印刷法により電極を作成した場合には、図5に示すように、触媒層がカーボンペーパー上に緻密に形成されており、微細な孔13が少なく、電極全体に形成されていない。これらのことは、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレー塗布して作成した電極は、従来のスクリーン印刷法により作成した電極に比べて構造的にも性能的にも優れていることを示している。

6

【0027】

【発明の効果】本発明の高分子電解質型燃料電池の電極が具備する多孔質触媒層中には、従来の電極が有する触媒層に比べ、多くの微細な孔が存在するため、電極反応面積が拡大され、ガスの拡散が容易となる。特に、触媒粒子を含有するインクを高分子電解質膜または多孔質導電性電極基材にスプレー塗布する場合には、高分子電解質あるいは多孔質導電性電極基材にインクが付着する前にインク中の溶剤の大部分が蒸発しやすい。したがって高分子電解質あるいは多孔質導電性電極基材上でインクの微粒子が広がりにくく、触媒粒子が堆積するように付着して多孔質触媒層が形成され、ガス拡散性の高い電極を得ることができる。また、溶剤の大部分が蒸発するため、高分子電解質膜を膨潤させることがなく、高分子電解質膜と触媒層との接合性が強くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子電解質型燃料電池用電極を製造する際に用いるスプレー塗工装置の一例を示す概念図である。

【図2】実施例1および比較例1で製造した単電池の電流-電圧特性を示す図である。

【図3】実施例2および比較例1で製造した単電池の電流-電圧特性を示す図である。

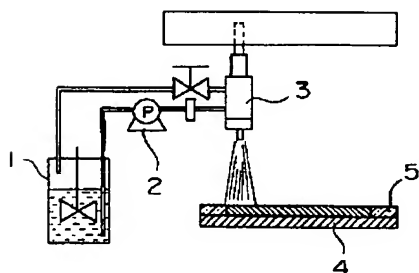
【図4】カーボンペーパー上にスプレー塗布により形成された多孔質触媒層の断面の模式図である。

【図5】カーボンペーパー上にスクリーン印刷法により形成された触媒層の断面の模式図である。

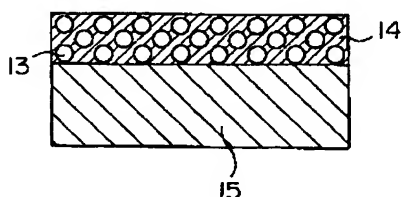
【符号の説明】

- 1 容器
- 2 ポンプ
- 3 スプレーノズル
- 4 高分子電解質膜
- 5 マスキング用の枠
- 13 孔
- 14 触媒層
- 15 カーボンペーパー

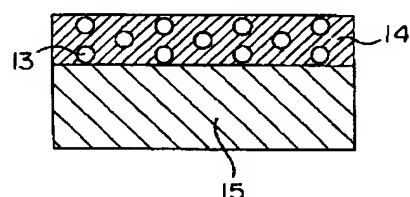
【図1】



【図4】

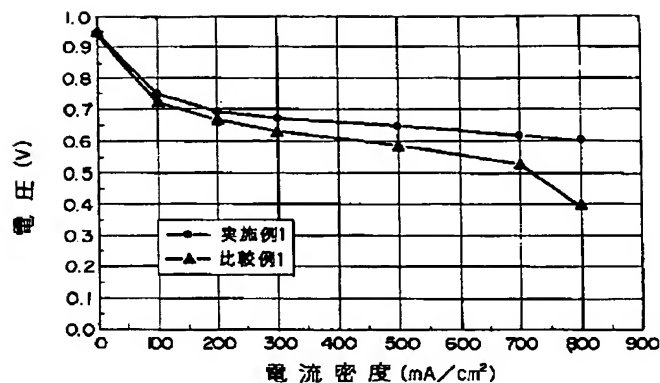


【図5】

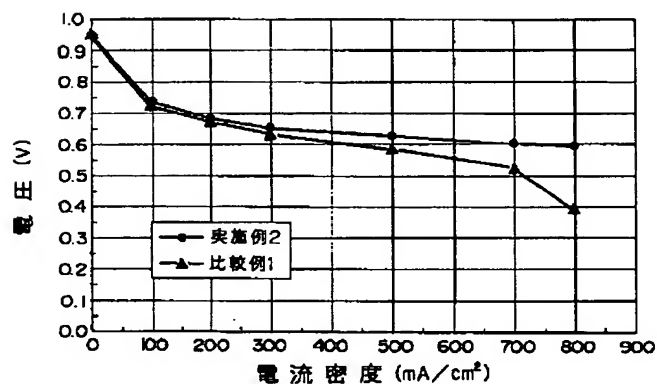


(5)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 誠  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 安本 栄一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 森田 純司  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム (参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB05 BB08  
BB12 CC06 DD01 DD06 DD08  
EE03 EE05 EE17 EE19  
5H026 AA06 CC01 CX01 CX04 EE02  
EE05 EE18 EE19